

SINTESIS DAN ANALISIS SPEKTRUM SENYAWA PIRAZOLIN DARI KALKON 4-KLORO INTI NAFTALEN

Laila Desviana¹, Hilwan Yuda Teruna², Jasril²

1. Mahasiswa Program Studi S1 Kimia

2. Dosen Kimia Organik Jurusan Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Riau

Kampus Bina Widya Pekanbaru, 28293, Indonesia

ladesviana@gmail.com

ABSTRAK

Senyawa pirazolin 5-(4-klorofenil)-3-naftalen-2-il-4,5-dihidro-1H-pirazol (PH CN₂-4Cl) telah disintesis melalui reaksi siklisasi senyawa 3-(4-kloro-fenil)-1-naftalen-2-il-propenon dan hidrazin hidrat menggunakan katalis asam sulfat dengan diiradiasi gelombang mikro selama 3,5 menit. Senyawa yang diperoleh berupa kristal bening dengan berat 0,11 g dan rendemen yang dihasilkan sebesar 69,20%. Senyawa tersebut menunjukkan rendemen yang baik dan telah dikarakterisasi menggunakan spektrofotometri UV-Vis dan FTIR.

Kata kunci: Kalkon, hidrazin hidrat, pirazolin, iradiasi gelombang mikro.

1. PENDAHULUAN

Senyawa golongan azol adalah senyawa lingkaran lima heterosiklik yang mengandung atom nitrogen (Eicher dan Hauptmann, 2003). Senyawa induknya merupakan aromatik dan memiliki dua ikatan ganda; yang berturut-turut tereduksi (azolin dan azolidin). Pirazolin merupakan senyawa azol tereduksi yang mengandung dua atom nitrogen dan tiga atom karbon yang saling berdekatan. Pirazolin termasuk senyawa metabolit sekunder golongan alkaloid (Sakthinathan dkk, 2012).

Gugus fungsi memiliki beragam bioaktivitas biologis, seperti antibakteri, antijamur, antikanker, antiinflamasi, dan lain-lain (Markham, 1988). Akan tetapi keberadaannya di alam sangat sulit ditemukan. Beberapa prosedur telah dikembangkan untuk sintesis berbagai pirazolin (Elguero, 1984). Shah dkk. (2010) telah mensintesis 1-{4-[5-(4-metoksi-fenil)-3,4-dihidro-2H-pirazol-3-il]-fenil}-4-metil-piperazin dan 1-metil-4-[4-(5-fenil-3,4-dihidro-2H-pirazol-3-il)-fenil]-piperazin dengan menggunakan metode refluks. Wasi dkk. (2013) mensintesis 7-benziliden-2,3-difenil-3,3a,4,5,6,7-heksahidro-2H-indazol dari 2,6-dibenzilidenesikloheksanon dengan menggunakan iradiasi gelombang mikro. Beberapa metode umum yang digunakan dalam

sintesis pirazolin, adalah kondensasi kalkon dengan hidrazin, turunan hidrazin dan thiosemicarbazide di bawah kondisi asam, dan penambahan siklik dari nitrilamin. Penggunaan α , β -tak jenuh dari aldehid dan keton dengan hidrazin tampaknya telah menjadi prosedur yang paling populer. Umumnya, senyawa ini disusun oleh reaksi kondensasi Claisen-Schmidt dari aldehid aromatik dan keton. Reagen yang paling sering digunakan adalah hidrazin hidrat atau fenilhidrazin (Raiford, 1936 dan Weber, 1969).

Sintesis senyawa pirazolin PH CN₂-4Cl menggunakan iradiasi gelombang mikro dari kalkon 3-(4-kloro-fenil)-1-naftalen-2-il propenon dengan hidrazin hidrat menggunakan katalis asam asetat glasial dengan diiradiasi gelombang mikro. Sintesis dengan menggunakan iradiasi gelombang mikro membutuhkan waktu yang lebih singkat dibandingkan dengan metode refluks. Apabila metode refluks membutuhkan waktu dalam hitungan jam, maka sintesis dengan iradiasi gelombang mikro hanya membutuhkan waktu beberapa menit saja.

2. METODOLOGI PENELITIAN

Alat. oven gelombang mikro (Samsung ME109F), tabung reaksi tertutup, ultrasonik, corong *Buchner*, *chamber*, spektrofotometer UV-

Visible (Genesys 10S UV-VIS v4.002 2L9N175013), spektrofotometer FTIR (FTIR Shimadzu, IR Prestige-21) dan HPLC Shimadzu seri UFLC sistem dengan kolom Shim Pack C18 berukuran 150 mm x 4,6 mm.

Bahan. 2-asetilnaftalen (Merck), 4-klorobenzaldehid (Merck), kalium hidroksida (Merck), asam klorida (Merck), hidrazin hidrat (Merck), asam sulfat pekat (Merck), indikator universal, plat KLT GF₂₅₄, etanol absolut, *n*-heksana, kloroform, dan etilasetat.

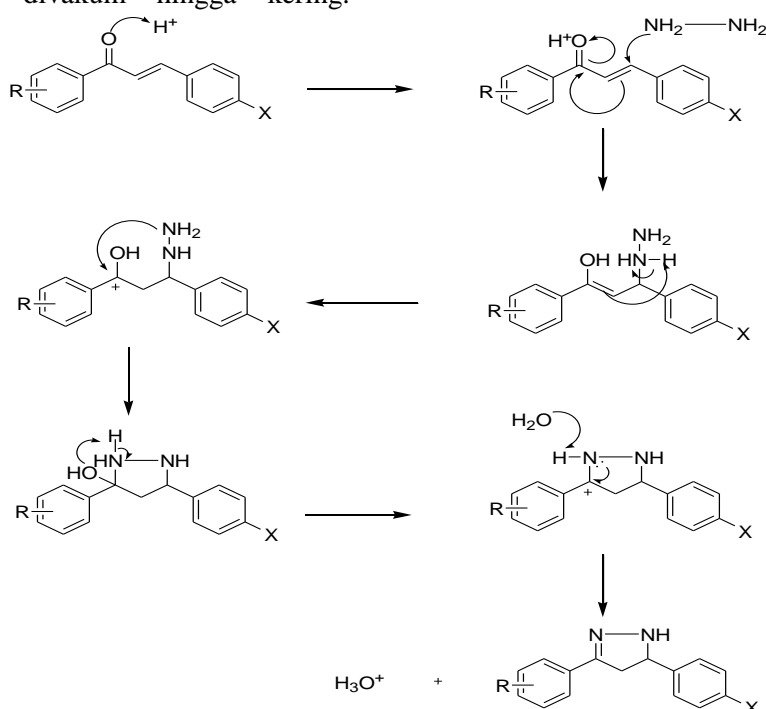
Sintesis kalkon CN₂-4Cl. Keton 2-asetilnaftalen (5 mmol) dan 4-klorobenzaldehid (5 mmol) dilarutkan dalam 7,5 mL etanol absolut dan ditambahkan 5 mL KOH 1N dalam erlenmeyer. Kemudian campuran diiradiasi menggunakan gelombang mikro dengan daya 180 Watt. Setiap 30 detik dilakukan analisis dengan KLT untuk melihat noda kalkon sudah terpisah dengan noda aldehid dan ketonnya. Noda kalkon terpisah setelah diiradiasi selama 2,5 menit. Setelah proses reaksi selesai, campuran ditambahkan akuades dingin dan HCl 1N hingga pH menjadi netral yang ditentukan dengan indikator universal. Campuran kemudian didiamkan di *freezer* selama satu malam. Endapan yang dihasilkan selanjutnya disaring dengan corong *Buchner*, dicuci dengan *n*-heksana dingin, kemudian divakum hingga kering.

Senyawa kalkon yang tidak murni direkristalisasi menggunakan etilasetat panas. Produk yang diperoleh diuji kemurniannya melalui uji KLT dan titik leleh.

Sintesis pirazolin PH CN₂-4Cl. Kalkon (1 mmol) dan 5 mL kloroform dimasukkan ke dalam tabung reaksi tertutup lalu disonikasi hingga larut, kemudian ditambahkan hidrazin hidrat (15 mmol). Campuran tersebut ditambahkan 5 tetes asam sulfat pekat kemudian diiradiasi menggunakan gelombang mikro dengan daya 300 Watt selama 3,5 menit. Setiap menit dilakukan analisis dengan KLT. Setelah proses reaksi selesai, campuran didinginkan sampai terbentuk endapan. Endapan yang terbentuk disaring dengan corong *buchner*, dicuci dengan *n*-heksana dingin dan divakum hingga kering.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Senyawa pirazolin (PH CN₂-4Cl) disintesis melalui reaksi siklisasi kalkon 4-kloro inti naftalen dengan hidrazin hidrat. Reaksi siklisasi dilakukan menggunakan iradiasi gelombang mikro dengan penambahan katalis asam sulfat pekat dalam pelarut kloroform. Mekanisme reaksi pembentukan senyawa pirazolin dapat dilihat pada **Gambar 1**.



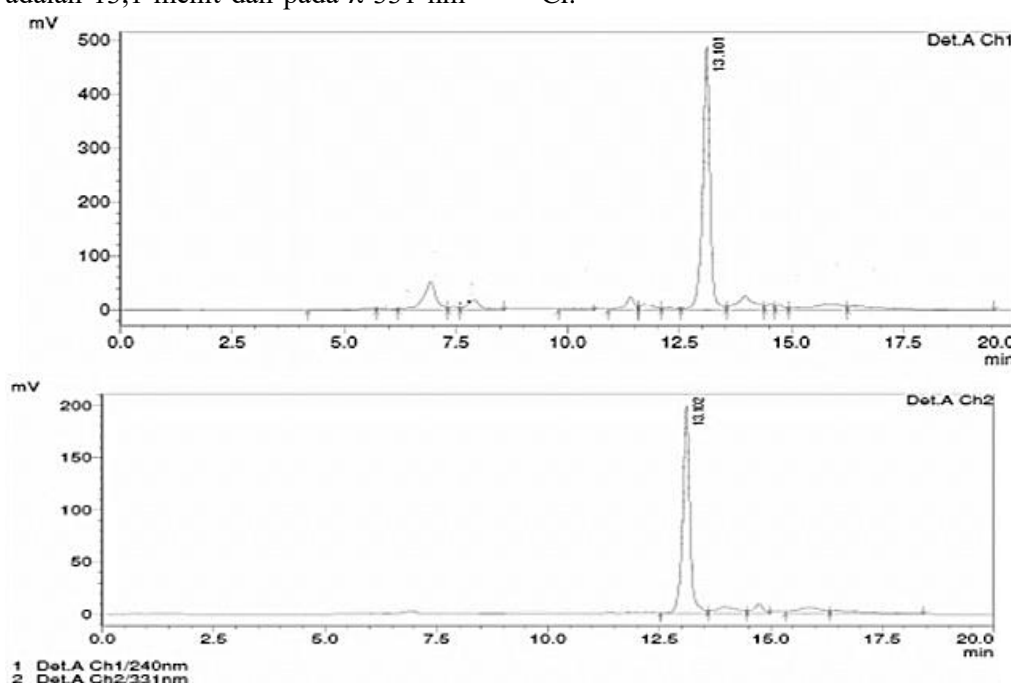
Gambar 1. Mekanisme reaksi pembentukan senyawa pirazolin

Senyawa PH CN₂-4Cl disintesis dari senyawa 3-(4-kloro-fenil)-1-naftalen-2-il-propenon (CN₂-4Cl) dan hidrazin hidrat. Senyawa yang diperoleh berupa kristal bening dengan berat 0,2121 g dan rendemen yang dihasilkan sebesar 69,20%. Analisis kemurnian dilakukan menggunakan KLT, pengujian titik leleh dan HPLC. Selanjutnya senyawa diidentifikasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan FTIR. Analisis kemurnian dengan KLT dilakukan menggunakan eluen dan perbandingan yang berbeda. Senyawa PH CN₂-4Cl menunjukkan satu noda pada plat KLT diamati dengan bantuan lampu UV (λ 223 nm dan 308 nm). Nilai R_f senyawa pirazolin adalah 0,76 (kloroform: etanol = 7: 3), 0,61 (*n*-heksana: diklorometan = 9: 1) dan 0,46 (*n*-heksana: etilasetat = 9: 1).

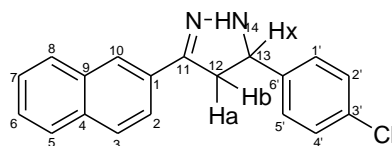
Analisis kemurnian dengan titik leleh menunjukkan bahwa senyawa tersebut memiliki selisih titik leleh 2°C. Selisih titik leleh yang diperoleh ≤ 2 , maka dapat disimpulkan bahwa senyawa tersebut sudah murni. Analisis kemurnian dengan HPLC menunjukkan satu puncak kromatogram dengan waktu retensi pada λ 240 nm adalah 13,1 menit dan pada λ 331 nm

adalah 13,1 menit (**Gambar 2**). Berdasarkan data analisis kemurnian tersebut menunjukkan bahwa senyawa PH CN₂-4Cl telah murni.

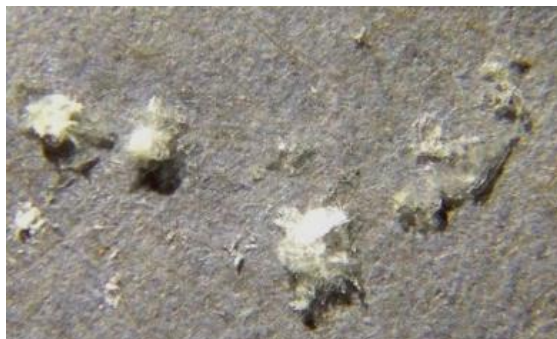
Senyawa PH CN₂-4Cl yang telah murni kemudian dikarakterisasi strukturnya menggunakan spektrometer UV-Vis dan FTIR. Spektrum UV senyawa PH CN₂-4Cl memperlihatkan adanya serapan maksimum pada panjang gelombang 223 dan 308 nm menunjukkan adanya ikatan rangkap terkonjugasi. Serapan pada panjang gelombang 223 nm menunjukkan ikatan rangkap terkonjugasi dari aril yang tersubstitusi kloro dan terikat pada C-13 cincin pirazolin. Serapan pada panjang gelombang 308 nm menunjukkan ikatan rangkap terkonjugasi dari cincin naftalen yang terikat pada C-11 cincin pirazolin (**Gambar 3**). Spektrum IR senyawa PH CN₂-4Cl memperlihatkan adanya serapan pada bilangan gelombang 3057 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi ikatan C-H aromatik dan 1593 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi ikatan C=N, 1494 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi C=C aromatik, 1303 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus C-N dan 693 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi ikatan C-Cl.



Gambar 2. Kromatogram HPLC senyawa pirazolin PH CN₂-4Cl



Gambar 3. Penomoran atom senyawa PH CN₂-4Cl



Gambar 4. Senyawa pirazolin PH CN₂-4Cl

4. KESIMPULAN

Senyawa 5-(4-klorofenil)-3-naftalen-2-il-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (PH CN₂-Cl) dapat disintesis melalui reaksi siklisasi kloro kalkon naftalen dengan hidrazinhidrat menggunakan katalis asam sulfat pekat diiradiasi dengan gelombang mikro dan menghasilkan rendemen 69,20%

5. DAFTAR PUSTAKA

- Eicher, T., & Hauptmann, S. 2003. *The Chemistry of Heterocycles: Structure, Reactions, Synthesis, and Applications*. John Wiley & Sons.
- Elguero, J. 1984. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*. Pergamon Press: Oxford. Vol. 3. 167.
- Markham, K.R. 1988, *Cara Mengidentifikasi Flavonoid*. ITB, Bandung.
- Raiford, L. C.; Peterson, W. J. 1936. *J. Org. Chem.* 1, 544.
- Sakthinathan, S.P., Vanangamudi, G., & Thirunarayanan, G. 2012. Synthesis, spectral studies and antimicrobial activities of some 2-naphthylpyrazoline derivatives. *Elsevier Journal*. 95:693-700.
- Shah,S., Ziauddin, Hanfi. M., Zameer, Mohammed., Khan, Taouseef., & Baseer, M. A. 2011. Synthesis and Antimicrobial Studies of Some Novel Pyrazolines Derived from Piperazine Chalcones. *International Journal of Current Pharmaceutical Research*. Vol 3., Issue 2. 34-36.
- Wasi, A., Sharma, Bhupendra Kumar., Gupta, Ashish Kumar., Intodia, Kumud. 2013. Ecofriendly Synthesis of Some Bioactive Pyrazoline and Isoxazoline Derivates from α,β -unsaturated Cyclohexanone. *Int. J. Chem. Sci.* 11 (4). Udaipur: Sadguru Publication. P. 1621-1635.
- Weber, F. G.; Brosche, K.; Seedorf, C., & Rinow, A. 1924. *Monatsh. Chem.* 1969, 100
- Sutanto, R. 2002. *Pertanian Organik: Menuju Pertanian Alternatif dan Berkelanjutan*. Penerbit; Kanisius, Yogyakarta
- Tien T, Tualar S, Betty N. 2011. Pengujian inokulan konsorsium dekomposer beragen hayati dalam laju dekomposisi jerami selama masa inkubasi yang dilakukan di rumah kaca, *CEFARS: Jurnal Agribisnis dan Pengembangan Wilayah* Vol. 2 No. 2
- Marlinda S. 2013. *Uji Aktivitas dan Aktivitas Spesifik Ekstrak Kasar Enzim Selulolitik dari Beberapa Bakteri Endofit Umbi Tanaman dahlia*. Pekanbaru; Skripsi FMIPA UR
- Yeoh, C. Y., Chin, N. L., Tan, C. S., Ooi, H. S. 2012. Industrial scale co-composting of palm oil mill waste with starter cultures. *Journal of Food, Agriculture and Environment*. 10: 771-775.
- Zainuddin, Hassan, Tokura., 2013, Indigenous cellulolytic bacteriaenched rapid co-composting of lignocellulose oil palm empty fruit bunch with palm oil mill effluent anaerobic sludge, *Bioresour Technol*